

EMULSION INK FOR STENCIL PRINTING

PUB. NO.: 06-049401 [JP 6049401 A]
PUBLISHED: February 22, 1994 (19940222)
INVENTOR(s): ASADA KEISUKE
SUGAWARA TAKASHI
APPLICANT(s): TOHOKU RICOH CO LTD [416866] (A Japanese Company or
Corporation), JP (Japan)
APPL. NO.: 04-220871 [JP 92220871]
FILED: July 28, 1992 (19920728)
INTL CLASS: [5] C09D-011/00; C09D-011/02; C09D-011/10
JAPIO CLASS: 29.4 (PRECISION INSTRUMENTS -- Business Machines)
JOURNAL: Section: C, Section No. 1205, Vol. 18, No. 282, Pg. 143, May
30, 1994 (19940530)

ABSTRACT

PURPOSE: To obtain an emulsion ink which includes a surfactant of a specific HLB in the oil phase and is composed of a water-in-oil type emulsion with its aqueous phase thickened, thus showing high emulsion stability at elevated temperatures and excellent temperature dependence of ink flowability and image quality.

CONSTITUTION: The ink is composed of an emulsion having 10 to 50wt.% of the oil phase and 90 to 50wt.% of the aqueous phase where the surfactant in the oil phase has 3 to 5.5 HLB and the aqueous phase is thickened so that the viscosity reaches 15 to 350 poise. The surfactant is preferably a nonionic one such as sorbitan higher fatty acid ester. In order to thicken the aqueous phase a water-soluble polymer is added to the aqueous phase comprising water, electrolytes, a preservative, a fungicide and an evaporation retarder. The water-soluble polymer is, for example, an acrylic acid resin, or acrylic acid resin derivative such as sodium polyacrylate.
?

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-49401

(43)公開日 平成6年(1994)2月22日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 11/00	P T B	7415-4 J		
11/02	P T H	7415-4 J		
11/10	P T N	7415-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-220871

(22)出願日 平成4年(1992)7月28日

(71)出願人 000221937

東北リコー株式会社

宮城県柴田郡柴田町大字中名生字神明堂3
番地の1

(72)発明者 浅田 啓介

宮城県柴田郡柴田町大字中名生字神明堂3
番地の1 東北リコー株式会社内

(72)発明者 菅原 孝志

宮城県柴田郡柴田町大字中名生字神明堂3
番地の1 東北リコー株式会社内

(74)代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

(54)【発明の名称】 孔版印刷用エマルションインキ

(57)【要約】

【構成】 油相約10～50重量%と水相約90～50重量%とからなる油中水型エマルションからなり、しかも前記油相中の界面活性剤のHLBが3.0～5.5であり、且つ前記水相が増粘されたものである(好ましくは水相の粘度が15～350ポイズであり、増粘剤としてアクリル酸樹脂又はその誘導体を使用する)。

【効果】 エマルションの保存安定性に優れ、その上インキの流動性及び画像品質の温度依存性にも優れている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 油相約10～50重量%と水相約90～50重量%とからなる油中水型エマルジョンからなり、しかも前記油相中の界面活性剤のHLBが3.0～5.5であり、且つ前記水相が増粘されたものであることを特徴とする孔版印刷用エマルジョンインキ。

【請求項2】 前記水相は粘度が15～350ポイズであることを特徴とする請求項1に記載の孔版印刷用エマルジョンインキ。

【請求項3】 前記水相がアクリル酸樹脂又はその誘導体を含むものであることを特徴とする請求項1又は2に記載の孔版印刷用エマルジョンインキ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は孔版印刷用エマルジョンインキに関し、エマルジョン高温（50～70℃）保存安定性に優れ、しかもインキ流動性及び画像品質温度依存性に優れた孔版印刷用エマルジョンインキに関する。

【0002】

【従来の技術】孔版印刷方法は、周知のように孔版印刷原紙を用い、この原紙の穿孔部を介して原紙の一方の側より他方の側へインキを移動させることにより、紙などの被印刷物面に印刷を行なうものである。近年、輪転孔版印刷機にもマイクロコンピューター等による自動化が進み、操作が簡単になってきており、これにともない、様々な環境で印刷開始直後から良好な印刷物を入手できることが要望されている。

【0003】一方、保管条件も夏期のテント内や輸送の際の船積みなど、高温にさらされることがあり、その際のインキの安定性が問題となっている。従来、エマルジョンインキの水相には水を増粘しないで使用することが多く、安定性を確保するために油相の粘度を高くし、そのために樹脂が用いられ、また乳化系のバランスを取るのがたいぶん困難であった（特開昭61-255967号公報）。更に、これらのインキは常温保存時（40℃以下）には十分な安定性を示すが、50℃以上に放置した場合エマルジョンが壊れて、インキに通電及び水分離が生じるという不具合が生じることが多かった。

【0004】また、安定性向上のために用いられる樹脂として、例えばフェノール樹脂、マレイン酸樹脂、石油樹脂、アルキド樹脂、ゴム誘導体樹脂等が知られているが、これらの樹脂で十分な安定性を得るためには多くの樹脂を必要とする。しかも、この場合、インキの流動性を著しく損ねることがあり、その結果均一な画像濃度が得られなかったりする。更に、温度依存性の大きい高分子化合物である樹脂をインキに配合するため、得られる画像品質の温度依存性も大きくなる。

【0005】

【発明が解決しようとする問題点】従って、本発明の目的は、前記従来技術の欠点を除去し、輪転孔版印刷機に

において、エマルジョン高温（50～70℃）安定性に優れ、しかもインキ流動性及び画像品質の温度依存性に優れた孔版印刷用エマルジョンインキを提供することにある。

【0006】

【問題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、油相中に特定のHLBを有する界面活性剤を用い、且つ増粘された水相を用いた油中水型エマルジョンインキが、上記目的に適合することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0007】即ち、本発明によれば、油相約10～50重量%と水相約90～50重量%とからなる油中水型エマルジョンからなり、しかも前記油相中の界面活性剤のHLBが3.0～5.5であり、且つ前記水相が増粘されたものであることを特徴とする孔版印刷用エマルジョンインキが提供される。

【0008】本発明の孔版印刷用エマルジョンインキは、油相中の界面活性剤のHLB（親水性親油性バランス）が3.0～5.5であり、且つ水相を増粘されたものの（好ましくは粘度が15～350ポイズである水相）としたことから、エマルジョンの高温（50～70℃）安定性に優れ、しかもインキの流動性、画像品質の温度依存性にも優れたものとなる。その理由は、油相中の界面活性剤のHLBが3.0～5.5の範囲内においては、エマルジョンの内相である水相に粘度をもたせることで、エマルジョンの合一が防止され、そのことにより高温保存安定性が向上することと、多量の樹脂を使用しなくて済むことから、インキ流動性、画像品質温度依存性に優れたものとなる、と推定される。

【0009】以下、本発明を更に詳細に説明する。本発明の孔版印刷用エマルジョンインキは、油相約10～50重量%と水相約90～50重量%とからなる油中水型エマルジョンからなるが、前記油相は、油成分、乳化剤等から構成され、また前記水相は、水、電解質、防腐・防かび剤、酸化防止剤、水蒸発防止剤、水溶性高分子等から構成される。これらの構成成分には、エマルジョンの形成を阻害しない公知のものが使用される。

【0010】本発明で用いられる油相中の油成分としては、従来公知のものが適用でき、例えば、流動パラフィン、スピンドル油、軽油、灯油、マシン油、潤滑油等の鉱物油、オリーブ油、ナタネ油、ヒマシ油、大豆油等の植物油等が使用される。また、本発明においては合成油も使用できる。合成油を使用する場合、種々の化合物が利用できる。代表的な合成ビヒクルには、ポリイソブチレン類、水素化ポリデセン類、トリメチロールプロパンエステル類、ネオペンチルエステル及びペンタエリトリオールエステル、ジ（2-エチルヘキシル）セバケート、ジ（2-エチルヘキシル）アジバート、ジブチルフタレート、フルオロカーボン類、珪素エステル類、シラン類、リン含有酸類のエステル類、液体尿素、フェロセ

ン誘導体類、水素化合成油類、鎖状ポリフェニル類、シロキサン類及びシリコン類（ポリシロキサン類）、プチル置換ビス（p-フェノキシフェニル）エーテル類に代表されるアルキル置換ジフェニルエーテル類、フェノキシフェニルエーテル類などが挙げられる。

【0011】本発明で用いられる界面活性剤（乳化剤）は、好ましくは非イオン系界面活性剤であり、HLBが3.0～5.5のものである。もちろん、界面活性剤は単一の種類のもののみではなく、2種以上のものを組み合わせて使用することができる。従って、併用系の場合、界面活性剤のHLBは各々が前記範囲内である必要はなく、混合状態でのHLBが前記範囲内に入れば良い。例えば、HLBが1.0のものとは3.4のものを併用し、混合状態でのHLBが3.0～5.5になるようにすれば良い。界面活性剤の具体例としては、例えば、ソルビタン高級脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン高級脂肪酸エステル、脂肪酸モノグリセリド、脂肪酸ジグリセリド及び高級アルコール、アルキルフェノール、脂肪酸等の酸化エチレン付加物等が挙げられ、これらの中からHLBが前記範囲内のもの、あるいは併用系においてHLBが前記範囲内に入るものを選択し、使用される。

【0012】本発明で用いられる顔料としては、例えば、ファーンエスカーボンブラック、ランブブラック、シアニンブルー、シアニングリーン、レーキレッド、酸化チタン、炭化カルシウム等の有機及び又は無機の顔料が挙げられる。

【0013】また、本発明で用いられる水相中の蒸発防止剤兼凝結防止剤としては、エチレングリコール、ソルビトール、グリセリンなど多価アルコールや、ポリエチレングリコール等が用いられる。防腐・防かび剤としては、例えば、芳香族ヒドロキシ化合物およびその塩素化合物、サリチル酸、フェノール酸、p-オキシ安息香酸メチル、p-オキシ安息香酸エチル等、ソルビン酸、デヒドロ酢酸等が用いられる。

【0014】本発明においては、水相は増粘されたものであり、水相の粘度は15～350ポイズであることが好ましい。そのため、本発明においては、水相中に水溶性高分子が含有される。水溶性高分子の具体例としては、例えば、デンプン、マンナン、アルキル酸ソーダ、ガラクタン、トラカントガム、アラビアガム、プルラン、デキストラン、キサンタンガム、ニカワ、ゼラチン、

(着色剤)	ファーンエスカーボンブラック	4部
(乳化剤)	ソルビタンセスキオレエート	5部 HLB 3.7
(溶剤)	シラフィン系オイル	16部
(水)	イオン交換水	34.17部 水相粘度：180ポイズ
(凍結防止剤)	エチレングリコール	10.00部
(水溶性高分子)	1%ポリアクリル酸水溶液	30.00部
(増粘促進剤)	10%水酸化ナトリウム水溶液	0.83部

【0019】顔料分散体の調整はカーボンブラック、パ-50 シラフィン系オイル及び界面活性剤、更に場合によりアル

ン、コラーゲン、カゼイン等の天然高分子；キルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシメチルデンプン、カルボキシメチルデンプン、ジアルデヒドデンプン等の半合成高分子；アクリル酸樹脂及びポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸トリエタノールアミンなどのアクリル酸樹脂誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキサライド、ポリビニルメチルエーテルなどの合成高分子等が用いられる。これらの中でも、特にアクリル酸樹脂及びポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸トリエタノールアミン等のアクリル酸樹脂誘導体が、少ない使用量で効果的に増粘効果を発揮するので、非常に好ましい。即ち、アクリル酸樹脂（誘導体）によると、他の水溶性樹脂に比べ低コストで済み、且つ多量の水溶性樹脂を使用しなくて済むことから、乾燥性の悪化を抑制することができる。

【0015】なお、本発明においては、水相の増粘のため、前記水溶性高分子の外に更に増粘促進剤を併用することができる。例えば、アクリル酸樹脂の場合に併用される増粘促進剤としては、ジイソプロパノールアミン、ジ-2（エチルヘキシル）アミン、トリエタノールアミン、トリアミルアミン、n-ジメチルアミノプロピオニトリル、ドデシルアミン、モルフォリン等の低分子アミンやアルカノールアミン等、又は水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム等の無機塩基等が挙げられる。

【0016】本発明のエマルジョンインキの調製に当たっては、油相は、通常公知の分散機で顔料を分散させ、それを油あるいはその他の油相組成物で希釈する。希釈には通常、公知の攪拌機が使用される。水相には、水相組成物が通常、攪拌機により混合される。出来上がった油相、水相は、通常公知の乳化機を使用し、容易に乳化される。分散、希釈、乳化等の製造方法、手段は適宜変更できる。

【0017】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下に示す部はいずれも重量基準である。

【0018】実施例1

以下に示される処方原料を使用した。

キド樹脂を3本ロールで練肉することで行ない、続いてオイルと顔料分散体、又は必要に応じてロジン変性フェノール樹脂等のゲルワニスを少量加え、これらを均一に混合攪拌機で混合したものを油相とした。また、増粘水相の調製はアクリル酸ポリマーを水に一晩浸漬し、これにエチレングリコールを加えた後、攪拌しながら増粘促進剤である水酸化ナトリウム水溶液を加えることによつて行ない、これを水相とした。次に、上記油相に上記水

相を加え乳化することによつて、孔版印刷用エマルジョンインキを得た。

【0020】実施例2～8及び比較例1～3

表1に記載した処方で実施例1と同様な方法で孔版印刷用エマルジョンインキを得た。また、表1にHLB及び水相粘度も記載した。

【0021】

【表1】

材 料	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	比較例 1	比較例 2	比較例 3
フアーマスカーボンブラック	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
ソルビタンセスキオレート	5.00	3.60	5.00	5.00	5.00	3.60	5.00	5.00	3.00	5.00	5.00
POEソルビタンモノオレート	—	1.40	—	—	—	1.40	—	—	2.00	—	—
パラフィン系オイル	16.00	16.00	16.00	13.00	16.00	16.00	16.00	16.00	16.00	16.00	13.00
アルキド樹脂	—	—	—	3.00	3.00	—	—	—	—	—	—
ロジン変性フェノール樹脂	—	—	—	—	3.00	—	—	—	—	—	8.00
水	33.87	33.87	54.72	33.87	31.23	54.72	63.50	59.86	33.87	59.86	50.00
エチレングリコール	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
1%ポリアクリル酸水溶液	30.00	30.00	10.00	30.00	28.00	10.00	—	5.00	30.00	—	—
10%水酸化ナトリウム水溶液	0.83	0.83	0.28	0.83	0.77	0.28	—	0.14	0.83	—	—
ヒドロキシエチルセルロース	—	—	—	—	—	—	1.5	—	—	—	—
HLB	3.7	5.5	3.7	3.7	3.7	5.5	3.7	3.7	6.2	3.7	3.7
水相粘度 (ポイズ)	180	180	17	180	180	17	120	5	180	<1	<1
水溶性樹脂使用量	0.30	0.30	0.10	0.30	0.28	0.10	1.50	0.05	0.30	—	—

【0022】以上の実施例及び比較例で得られたエマルジョンインキを用い、感熱孔版印刷機〔（株）リコー製、ブリポートVT3500〕で、充分印刷を行なってインキを印刷機内にいざわたらせた後、10℃、20℃、30℃の環境温度で印刷した。この際の印刷物の印刷濃度は反射式光学濃度計（マクベス社製）によって測定した。また、インキを60℃の環境下に保存し、テストターの抵抗値から通電量を測定し、水分離に対する保存

安定性を評価した。インキ流動性はスプレッドメーターによる1分値(23℃)(試験開始1分経過時の直径の大きさ)で示した。これらの結果を表2にまとめて示す。なお、水相の粘度はビスコデスター(リオン社製)

(23℃)を用いて測定した。

【0023】

【表2】

	HLB	水相 粘度 ($^{\circ}$ IX $^{\circ}$)	印刷濃度			画像品 質温度 依存性	高温 保存 安定性	インキ 流動性
			10℃	20℃	30℃			
実施例1	3.7	180	0.93	1.00	1.08	◎	◎	30.5
実施例2	5.5	180	0.93	1.02	1.09	◎	◎	30.3
実施例3	3.7	17	0.93	1.00	1.10	◎	○	30.6
実施例4	3.7	180	0.90	0.99	1.09	○	◎	30.3
実施例5	3.7	180	0.89	1.01	1.10	○	◎	30.8
実施例6	5.5	17	0.93	1.02	1.09	◎	○	31.0
実施例7	3.7	120	0.92	0.99	1.09	◎	◎	30.7
実施例8	3.7	5	0.92	1.00	1.09	◎	△	30.3
比較例1	6.2	180	0.93	0.96	1.10	◎	×	30.5
比較例2	3.7	<1	0.92	0.99	1.09	◎	×	30.3
比較例3	3.7	<1	0.85	1.10	1.11	×	△	28.5

高温保存安定性：◎…60℃で90日以上水分離無し

○…60℃で60～90日水分離無し

△…60℃で30～60日水分離無し

×…60℃で30日以内に水分離

【0024】表1の実施例1と実施例7の水溶性樹脂の使用量から、アクリル酸樹脂を使用すると水溶性樹脂の使用量を少なくできることが分かる。表2の実施例1、3、8、比較例2の結果から明らかなように、本発明の 30 エマルジョンインキは水相の粘度が高いほど、高温保存安定性に優れ、また実施例1と比較例3から、高温保存安定性だけでなく、インキ流動性及び画像品質温度依存性にも優れていることが分かる。更に、実施例1、2と比較例1の結果から、HLBが6.2以上になると高温保存安定性が悪くなることが分かる。

【0025】

【発明の結果】請求項1の孔版印刷用エマルジョンイン

キは、油中水型エマルジョンの油相中の界面活性剤のHLBが3.0～5.5の範囲であり、且つ水相が増粘されたものであるという構成としたことから、実施例の記載から明らかなように、エマルジョンの高温(50～70℃)安定性に優れ、その上インキの流動性及び画像品質の温度依存性にも優れたものである。

【0026】請求項2の孔版印刷用エマルジョンインキは、エマルジョンの水相の粘度を15～350ポイズという構成にしたことから、より確実にエマルジョンの高温安定性に優れたものとなる。

【0027】請求項3の孔版印刷用エマルジョンインキは、エマルジョンの水相がアクリル酸樹脂(誘導体)を含有するという構成としたことから、他の水溶性樹脂の場合と比べ少量の使用で済み、低コスト化が達成される上に、乾燥性の悪化を抑制できるという効果が加わる。